云 南 植 物 研 究 1990; 12(4): 447—451
Acta Botanica Yunnanica

针芽肺衣的化学成分*

李 波 林中文 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明650204)

摘要 从针芽肺衣 (*Lobaria isidiophora*) 中共得到9个化合物，分别鉴定为针肺晶 (isidiphoin)，斑点酸 (stictic acid)，降斑点酸 (norstictic acid)，隐斑点酸 (cryptostictic acid)，茶渍酸 (lecanoric acid)，网脊衣酸A、B (retigeric acid A, B) 和苔色酸甲酯、乙酯 (methyl, ethyl orsellinates)。其中针肺晶为一新的缩酚酮，根据光谱和化学分析，推定了其结构。

关键词 地衣；针芽肺衣；针肺晶

CHEMICAL CONSTITUENTS FROM LOBARIA ISIDIOPHORA

Li Bo, Lin Zhongwen, Sun Handong

(*Laboratoy of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

Abstract From the acetone extractive of lichen *Lobaria isidiophora* Yoshim. a new depsidone isidiophorin (1) together with 8 known compounds are isolated. Stictic acid, norstictic acid, cryptostictic acid, lecanoric acid, retigeric acid A, B, and methyl, ethyl orsellinates were identified. The structure of isidiophorin was elucidated on the basis of spectra and chemical methods.

Key words: Lichen; *Lobaria isidiophora*; Isidiophorin

针芽肺衣 (*Lobaria isidiophora* Yoshim.) 系肺衣科肺衣属地衣，常附生于藓层及树皮上。化学成分未见详细报道。本文报道产自云南中甸的针芽肺衣的化学成分。

从针芽肺衣的丙酮抽提物中，共鉴定了9个化合物：其中一个为新的缩酚酮针肺晶（1），其余8个系已知化合物，斑点酸（2），降斑点酸（3），隐斑点酸（4），茶渍酸，网脊衣酸A，B和苔色酸甲酯，乙酯。其中隐斑点酸是在粗提物的一个流份乙酰化后以二乙酰化物（5）得到的。

针肺晶（1），白色针晶，mp 268—270℃，IR 谱在1740，1670，1600，1590及

1990-01-05收稿

* 国家自然科学基金资助项目。

1550 cm^{-1}处的强吸收显示其为一缩酚酮类化合物。比较化合物1和已知化合物斑点酸（2）的^{1}H、^{13}C NMR数据发现二者具有相同的骨架（表1和表2）。差别在于，针肺晶的^{1}H NMR谱中酰基信号消失，多出一个反式丁烯酮基的信号（δ 2.44，3H，s；δ 7.05，7.95，各1H，dd，J＝17 Hz）；^{13}C谱中无芳醛碳信号，但显示有丁烯酮基〔δ 27.6（q），132.3（d），130.4（d），198.1（s）〕。由以上分析，针肺晶结构为1式。1的MS m/z 426（M^+）比斑点酸（M^+ 386）大40个质量单位（C_3H_4），1的碎片离子（6）m/z 188（基峰）也支持了上述的结构推证。

1. $R_1=CH\overset{E}{=}CHCOMe$，$R_2=Me$，$R_3=H$
2. $R_1=CHO$，$R_2=Me$，$R_3=H$
3. $R_1=CHO$，$R_2=R_3=H$
4. $R_1=CH_2OH$，$R_2=Me$，$R_3=H$
5. $R_1=CH_2OAc$，$R_2=Me$，$R_3=Ac$

6. m/z 188

在P-TsOH的催化下，斑点酸（2）和丙酮缩合脱水得化合物1，其薄层层析和各项光谱数据与针肺晶的完全一致。针肺晶的结构由此得以确证。

用醋酸乙酯抽提少量针芽肺衣样品，将提取物和斑点酸（2）及针肺晶（1）用薄层层析对照，在醋酸乙酯抽提物中仅发现斑点酸（2），无针肺晶（1）。这说明针肺晶是地衣样品用丙酮热抽提过程中形成的人工产物。

将柱层析10%丙酮-苯洗脱物浓缩后进行常温乙酰化，经柱层析分离得白色针晶（5），mp 192—194℃，MSm/z：472（M^+），碎片峰m/z 412（M^+-HOAc）和352（412-HOAc），表明其为二乙酰化物。和隐斑点酸（4）的文献报道光谱数据值比较表明该化合物为隐斑点酸（4）的二乙酰化物（5）[1]。化合物5的^{13}C NMR中C-8′高场位移〔δ 91（d）〕和其^{1}H NMR谱中C_9-2H的低场位移（δ 4.65，5.58，各1H，dd，J＝11.2 Hz）表明乙酰化发生在$C_8{}'$-OH和C_9-OH[2]。

实 验 部 分

熔点用Kofler显微熔点仪测定，未经校正；Eleman-Perkin分光光度计测定红外光谱；^{1}H、^{13}C NMR用Bruker AM-400型仪测定；UV用UV-210A仪测定；MS用Finnigan-4510型质谱仪测定，EI，70eV。

2.5 kg干燥粉碎的地衣样品用丙酮回流提取，浓缩物上硅胶柱层析，用苯-丙酮梯

度洗脱，得针肺晶（1）（310 mg），斑点酸（2）（2.6 g），降斑点酸（3）（145 mg），茶渍酸（420 mg），网脊衣酸A（230 mg），网脊衣酸B（160 mg），和苔色酸甲酯（68 mg）、乙酯（43 mg）。

针肺晶（1）　无色针晶，mp 268—270℃（分解），UVλ_{max}^{EtOH} nm（log ε）：267（4.46），301（4.27）。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3500—3200，1740，1670，1600，1590，1550，1330，1150，960。MS m/z：426（M^+），408（M^+-H_2O），382（M^+-CO_2），191，189，188（基峰），43。^{1}H和^{13} NMR数据见表1和表2。

表1　化合物1、2和5的氢谱数据

Table 1　^{1}H NMR data for compounds 1，2 and 5 (δ, ppm)

Proton	1 (DMSO-d_6)	2 (DMSO-d_6)	5 ($CDCl_3$)
3-CHO	7.05, 7.95	10.39(s, 1H)	4.90, 5.58
or 3-CH=CHCOMe	(each 1H, ABd, J=17 Hz)	—	(each 1H, ABd, J=11.2 Hz)
or 3-CH_2OAc	2.44(s, 3H)	—	2.33(s, 3H)
4-OMe	3.97(s, 3H)	3.91(s, 3H)	3.90(s, 3H)
5-H	7.04(s, 1H)	7.07(s, 1H)	6.69(s, 1H)
6-Me	2.52(s, 3H)	2.50(s, 3H)	2.55(s, 3H)
2'-OH	10.16(s, 1H)	—	—
3'-Me	2.21(s, 3H)	2.20(s, 3H)	2.11(s, 3H)
8'-OH	8.08(s, 1H)	—	—
or 8'-OAc	—	—	2.24(s, 3H)
8'-H	6.49(br. s, 1H)	6.62(s, 1H)	7.57(s, 1H)

针肺晶的制备　斑点酸（2）（1 g），溶解于400 ml 无水丙酮中，加入2 mg P-TsOH，水浴回流15天，静置，有沉淀析出，滤出沉淀，用丙酮重结晶，得化合物1（300 mg），得率30%。薄层层析及各项光谱数据和针肺晶一致。

斑点酸（2）　无色针晶，mp 269—270℃。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400，1750，1725，1660，1600，1545，1295，1225，1160，1140。MS m/z：386（M^+），368（M^+-H_2O），342（M^+-CO_2），341，340，312，284，193，83，77，63，51。^{1}H及^{13} NMR 数据见表1和表2。以上光谱数据和文献值一致[2-4]。

降斑点酸（3）　无色针晶，mp 280—282℃。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3380，1740，1660，1570，1295，1250，1150，1100。MS m/z：372（M^+），354（M^+-H_2O），327，179，177，83，77，67，53。^{1}H NMR（DMSO-d_6）δ：2.21（3H，s，3'-Me），2.46（3H，s，6-Me），6.92（1H，s，8'-H），7.02（1H，s，5-H），10.5（1H，s，ArCHO）。以上光谱数据和文献值一致[2，4]。

茶渍酸　无色针晶，mp 174—176℃。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3530，3060，2970，1650，1610，1580，1485，1250，1150。MS m/z：318（M^+），274，168，150，122，94，77，53。^{1}H NMR（C_5D_5N）δ：2.67，2.82（各3H，s，6-和6'-Me），6.73（1H，

表2 化合物1、2和5的碳谱数据

Table 2 ^{13}C NMR data for compounds 1, 2 and 5 (δ, ppm).

Carbon	1 (DMSO-d_6)	2 (DMSO-d_6)	5 ($CDCl_3$)
1	112.8 s	113.0 s	113.3 s
2	166.3 s	166.5 s	168.7 s
3	113.4 s	114.4 s	113.1 s
4	161.8 s	162.5 s	162.3 s
5	112.2 d	112.7 d	113.3 d
6	148.2 s	151.0 s	150.0 s
7	159.9 s	160.7 s	160.9 s
8	21.0 q	21.7 q	21.9 q
4-OMe	56.6 q	56.8 q	56.3 q
1'	109.1 s	109.1 q	107.2 s
2'	151.9 s	152.0 s	152.6 s
3'	120.6 s	120.8 s	121.8 s
4'	146.3 s	148.0 s	147.1 s
5'	137.8 s	137.4 s	138.9 s
6'	135.6 s	135.8 s	131.0 s
7'	160.0 s	163.0 s	160.4 s
8'	95.6 d	95.5 d	91.5 d
9'	9.5 q	9.7 q	9.2 q
3-CHO	—	186.6 s	—
or 3-CH=CHCOMe	132.7 d	—	—
or 3-CH_2OAc	131.7 d	—	54.3 t
	199.1 s	—	170.4 s
	26.9 q	—	20.9 q
8'-OAc	—	—	168.8 s
	—	—	20.6 q

d, J=2.4 Hz, 3-H), 6.83 (2H, br.s, 5-和3'-H), 7.16 (1H, d, J=2.4 Hz, 5'-H), 11.19 (4H, br.s, OH和COOH, D_2O交换消失)。以上光谱数据和文献值一致[4]。

网脊衣酸A 无色针晶，mp 295—297℃，$[\alpha]_D^{23}$+22.09°(c 0.43，吡啶)。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3370, 2940, 2880, 1700, 1670, 1610, 1460, 1380, 1070。MS m/z: 472 (M^+), 457 (M^+-Me), 305, 259, 205, 137, 95, 69。^1H NMR(C_5D_5N) δ: 0.70, 0.75, 0.79 (各 3H, s, 3×Me), 0.84, 0.88 [各 3H, d, J=6.4 Hz, -CH$(CH_3)_2$], 1.33, 1.82 (各3H, s, 2×Me), 2.69—2.75 (2H, m, C_{12}-2H), 4.30 (1H, 六重峰, $J_{2,3}$=9.6 Hz, $J_{2,1a}$=9.6 Hz, $J_{2,1e}$=4.2 Hz, C_2-H), 4.61 (1H, d, $J_{3,2}$=9.6 Hz, C_3-H), 5.52 (1H, t, J=2.4 Hz, 烯质子)。以上光

谱数据和文献值一致[5]。

网脊衣酸B 无色针晶，mp 296℃，$[\alpha]_D^{23}+14.65°$（c 0.512，吡啶）。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3440，2940，1720，1680，1640，1450，1380，1060。MS m/z：487(M^+-Me)，457 (M^+-COOH)，451，299，206，191，163，137。^1H NMR (C_5D_5N) δ：0.73，0.78，1.29，1.93（各3H，s，4×Me），0.82，0.87［各3H，d，J=6.4 Hz，-CH $(CH_3)_2$］，2.99 (1H，dd，J=12.5 Hz，J=8 Hz，C_1-αH)，3.67（1H，dd，J=12 Hz，J=4 Hz，C_1-βH)，4.76 (2H，br.s，C_2-H和C_3-H)，6.01(1H，d，J=4 Hz，烯质子）。以上光谱数据和文献值一致[5]。

苔色酸甲酯 无色针晶，mp 139—141℃，IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3360，1640，1580，1450，1270，1160，860，830。MS m/z：182 (M^+)，150 (M^+-MeOH)，122（150-CO)，94，77，66，53。^1H NMR ($CDCl_3$) δ：2.46 (3H，s，Ar-Me)，3.92(3H，s，OMe)，6.24，6.30（各1H，d，J=3 Hz，3-H和5-H），6.47（1H，s，4-OH，D_2O交换消失），12.03 (1H，s，2-OH，D_2O交换减弱）。以上光谱数据和文献值一致[6]。

苔色酸乙酯 无色针晶，mp 131—133℃。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3360，1640，1580，1500，1450，1270，840。MS m/z：196 (M^+)，150 (M^+-EtOH)，122（155-CO)，94，77，66，53。^1H NMR ($CDCl_3$) δ：1.41 (3H，t，J=8 Hz，OCH_2CH_3)，2.46 (3H，s，ArMe)，4.39 (2H，q，J=8 Hz，OCH_2CH_3)，6.24，6.30（各1H，d，J=3 Hz，3-H和5-H)，6.47 (1H，s，D_2O交换消失，4-OH)，11.90 (1H，s，D_2O交换减弱，2-OH)。以上光谱数据和文献值一致[7]。

隐斑点酸二乙酰化物(5) 10%丙酮-苯洗脱物(2.4 g)，加入20 ml 吡啶-醋酐，室温放置8小时，反应物浓缩后，上硅胶柱层析，用20%乙酸乙酯-石油醚洗脱得白色针晶（5），mp 192—194℃。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3420，1770，1750，1730，1605，1560，1225，1140，1050。MS m/z：472 (M^+)，430 (M^+-CH_2CO)，412 (M^+-HOAc)，370 (412-CH_2CO)，352 (412-HOAc)，177，43（基峰）。^1H 和^{13}C NMR 数据见表1和2。

致谢 吴继农教授鉴定地衣标本；本室仪器组测定全部光谱；并和J. A. Elix博士进行过有益讨论。

参 考 文 献

1 Shimada S, Saitoh T, Sankwa U. et al. *Phytochemistry* 1980; 19: 328
2 Sundholm E G, Huneck S. *Chemical Scripta* 1981; 18: 233
3 O' Donovan D G, Roberts G, Keogh M F. *Phytochemistry* 1980; 19: 2497
4 Huneck S, Djerassi C, Becker M. et al. *Tetra* 1968; 24: 2707
5 Takahashi R, Aimi N, Tanaka O. et al. *Phytochemistry* 1972; 11: 2039
6 Mass W S G. *Can J Bot* 1975; 53: 1031
7 Anker R M, Cook A H, *J Chem Soc* 1945; 311